

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ
ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

УДК 546.47'48'18'19:541.123.2

ГРИНБЕРГ Яков Хаскелевич

**Р-Т-Х ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОЕ
СКАНИРОВАНИЕ ОТКЛОНЕНИЯ ОТ СТЕХИОМЕТРИИ
В КРИСТАЛЛАХ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
И ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ**

02.00.01 — неорганическая химия
02.00.04 — физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание
ученой степени доктора
химических наук

Москва 1989

Работа выполнена в ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

Официальные оппоненты:
академик Г. П. ШВЕЙКИН,
член-корреспондент АН СССР Н. Т. КУЗНЕЦОВ,
доктор химических наук,
профессор В. П. ЗЛОМАНОВ

Ведущая организация —
Московский Институт тонкой химической
технологии им. М. В. Ломоносова

Защита состоится « » 1989 г. в 11.00 на заседании специализированного совета Д 002.37.01 при Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР по адресу: 117907, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ АН СССР.

Автореферат разослан « » 1989 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
кандидат химических наук

М. А. ГЛУШКОВА

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Результатом развития термодинамики обратимых процессов как фундаментальной науки явилось создание аналитических методов преобразования трех основных соотношений - фундаментального уравнения, условия равновесия и условия устойчивости - для решения большинства проблем, связанных с равновесиями. Дальнейшие термодинамические исследования в основной своей части относятся к приложениям учения о равновесии в важнейших областях новой техники: в химической промышленности, технологии топлив, неорганических материалов и т.д. С помощью термодинамических методов определяют оптимальные условия направленного синтеза и максимальный выход в химических процессах, области устойчивости веществ и эффективность технологических систем. Так термодинамика как прикладная наука становится непосредственной производительной силой. Настоятельные технические потребности привели к созданию и продолжающему осуществлению в СССР и США многолетних правительственных программ по измерению и табулированию термодинамических свойств веществ, вошедших в банк термодинамических данных ИРТАН-ТЕРМС и публикуемых в периодических справочниках "Термодинамические свойства индивидуальных веществ" и "JANAF Thermochemical Tables".

Свойства многих веществ в кристаллическом состоянии (в первую очередь, полупроводников) резко изменяются в зависимости от состава, часто в пределах достаточно узкой (порядка 0,1 ат.%) области гомогенности. А состав кристалла определяется условиями получения - температурой, давлением, составом кристаллизующей матрицы. Поэтому одной из центральных проблем химии твердого тела и технологии неорганических материалов является прецизионное исследование от-

клонения от стехиометрии в кристаллах, а физико-химическим фундаментом получения и устойчивой эксплуатации материалов заданного состава, обладающих экстремальными величинами полезных свойств, являются фазовые равновесия, геометрическое изображение которых принято называть Р-Т-Х фазовой диаграммой.

В реферируемой работе проблемы гетерогенных равновесий рассмотрены в связи с прямым определением Р-Т-Х областей устойчивости и отклонения от стехиометрии в кристаллах полупроводниковых веществ с узкой областью гомогенности и оксидов, используемых во многих твердотельных устройствах. Для изучения фазовых равновесий использованы два пути - экспериментальный (исследование давления и состава пара) и расчетный (решение прямой равновесной задачи). Фундаментальное и прикладное значения этого комплекса задач подчеркиваются тем, что они были поставлены и решались в соответствии с программами важнейших научно-исследовательских работ Академии наук СССР по проблемам "Химия твердого тела" и "Полупроводниковые материалы", темы: "Синтез и изучение термодинамических и физико-химических свойств кристаллов, тонких слоев и пленок полупроводников $A^{II}B^V$, $A^{III}B^V$, сложных полупроводников и гетероструктур", № Гос. регистрации ОI.86.004333I; "Синтез простых и сложных оксидов и изучение их термодинамических и физико-химических свойств", № Гос. регистрации ОI.86.0043332.

Цель работы заключалась в создании термодинамических основ направленного синтеза и кристаллизации ряда бинарных полупроводниковых соединений и оксидов, установлении закономерных связей между областью существования, или отклонением от стехиометрии в кристаллах, их термодинамическими свойствами и технологическими параметрами - температурой, давлением, составом кристаллизующей матрицы.

Путь к достижению главной цели лежал через решение следующих

конкретных задач:

- термодинамический анализ областей существования кристаллических фаз в P-T-X фазовом пространстве;
- экспериментальные исследования фазовых равновесий и построение P-T-X диаграмм в системах Zn - P, Cd - P, Zn - As, Cd-As, Cd - Te, In - Se, BaO - WO₃, BaO - ZrO₂;
- тензиметрическое сканирование поверхности солидуса фаз, образующихся в изученных полупроводниковых системах;
- определение термодинамических характеристик процессов парообразования и плавления комплексов бериллия, алюминия, хрома, циркония, иттрия с β -дикетонами: НАА (ацетилацетон), НДИМ (дипивалоилметан), НТФА (трифторацетилацетон), НГФА (гексафторацетилацетон), НБА (бензоилацетон), НБТФА (бензоилтрифторацетилацетон); расчет на этой основе P-T-X фазовых равновесий в системах M-O-C-N, где M - это Al, Cr, Be, Zr, Y, и определение областей существования оксидов соответствующих металлов в этих системах.

На защиту выносятся следующие положения:

- метод тензиметрического сканирования отклонения от стехиометрии в кристаллах бинарных соединений при произвольном молекулярном составе насыщенного пара;
- P-T-X фазовые равновесия в системах Zn - P, Cd - P, Zn - As, Cd - As, In - Se, Cd - Te, BaO - WO₃, BaO - ZrO₂, M-C-O-N (M = Zr, Y, Be, Cr, Al);
- тензиметрическое сканирование отклонения от стехиометрии в фосфидах и арсенидах цинка и кадмия, селениде индия и теллуриде кадмия;
- парциальные и интегральные термодинамические свойства фосфидов и арсенидов цинка и кадмия;

- термодинамика парообразования β -дикетснатов Zr, Y, Be, Sr, Al.

Научная новизна выносимых на защиту положений определяется следующими основными результатами.

На основании анализа областей существования фаз в P-T-X пространстве найден путь прямого определения состава конденсированной фазы в равновесии с насыщенным паром при измеренных температуре и давлении и произвольном молекулярном составе пара (метод пересечений). Совокупность сканирующих точек $\{P, T, X_S\}$ воссоздает пространственное P-T-X расположение поверхности солидуса. Проведен статистический анализ полученных результатов, показавший, что тензисметрическое сканирование является высокочувствительным прямым методом исследования отклонения от стехиометрии в кристаллах, определения парциальных и интегральных термодинамических функций кристаллических фаз, область гомогенности которых не превышает 0,1 ат. %.

Проведен термодинамический анализ в P-T-X фазовом пространстве явлений полиморфизма и метастабильности в бинарных системах, включая область высоких давлений. Рассмотрены основные типы метастабильных состояний и полиморфизма в кристаллах.

Проанализированы возможные формы поверхностей, образуемых линиями трехфазных равновесий при конгруэнтном и инконгруэнтном фазовых переходах первого рода в конденсированном состоянии, и установлено отсутствие взаимосвязи между характером фазового перехода и формой этих поверхностей.

Исследованы P-T-X фазовые равновесия в системах Zn-F, Cd-P, Zn-As, Cd-As, In-Se, Cd-Te, BaO-WO₃, BaO-ZrO₂ и на этой основе выполнено тензисметрическое сканирование отклонения от стехиометрии в кристаллах полупроводников, перспективных или уже использующихся

в качестве материалов электронной техники.

Определены парциальные и интегральные термодинамические функции фосфидов и арсенидов цинка и кадмия.

В поисках рациональных технологических путей получения оксидов бериллия, алюминия, циркония, иттрия в виде покрытий или в других агрегатных состояниях проведен расчет равновесного состава в системах, образующихся при термической диссоциации β -дикетонатов этих металлов, с использованием экспериментально полученных термодинамических характеристик процессов плавления и паробразования комплексов. Определены P-T-X области существования оксидов в соответствующих многокомпонентных системах.

Перечисленные результаты представляют собой комплекс исследований по P-T-X фазовым равновесиям и тензиметрическому сканированию отклонения от стехиометрии в кристаллах с узкой (менее 0,1 ат.%) областью гомогенности (фосфиды и арсениды цинка и кадмия, некоторые халькогениды и оксиды), направленных на установление закономерных связей между термодинамическими свойствами, составом равновесных фаз, температурой и давлением, и определение на этой основе оптимальных технологических условий управляемого синтеза веществ заданного состава.

Практическая значимость работы состоит в том, что ее результаты дали возможность описать гетерогенные равновесия в исследованных системах в численном, аналитическом и геометрическом видах, что и представляет собой термодинамические основы направленного синтеза веществ. Конкретные результаты использованы в организациях, занимающихся технологией и применением неорганических материалов и металлорганических соединений, в частности:

- НИИ "Платан" - результаты исследования P-T-X фазовой диаграммы и изотермические сечения в системе Cd-Te использованы для

оптимизации процесса выращивания монокристаллов теллурида кадмия из паровой фазы, что позволило получить кристаллы с высоким удельным сопротивлением и повышенным структурным совершенством, пригодные для создания мишеней вядиконов;

- НИО "Автоэлектроника" - результаты экспериментальных термодинамических исследований и расчета равновесного состава для сплавов, образованных комплексами хрома, алюминия, железа, никеля, использованы при разработке процессов "газофазной металлзации" формообразующих частей пресс-форм, внедренных на Вязниковском заводе армотракторной советительной арматуры с годовым экономическим эффектом 130 тысяч рублей;

- ИГи АН СССР - результаты исследования термодинамических свойств β -дикетонатов бериллия использованы при разработке литий-бериллиевого детектора солнечных нейтрино;

- ИХХ АН СССР - результаты исследования термодинамических свойств и процессов термического разложения β -дикетонатов циркония и иттрия, расчета равновесного состава использованы при разработке процесса получения оксидных покрытий для защиты изделий новой техники от воздействия активных газовых сред;

-ФТИ им.А.Ф.Иоффе АН СССР - результаты по исследованию Р-Т-Х диаграмм тугоплавких материалов с участием оксида бария использованы для выращивания монокристаллов вольфраматов и цирконатов бария, решения вопросов совместимости и ресурсоспособности.

Термодинамические свойства веществ, полученные в работе, использованы при составлении справочника "Физико-химические свойства полупроводниковых материалов" (М: Наука, 1979). Отдельные результаты работы приведены в монографиях Н.Х.Абрикосова и др. "Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе" (М: Наука, 1975), В.П.Зломанова и А.В.Новоселовой "Р-Т-Х диаграммы состояния систем

металл-халькоген" (М: Наука, 1987).

Апробация работы. Результаты диссертации были доложены и опубликованы в трудах следующих конференций и совещаний: IV, V, VI и VII Всесоюзные координационные совещания по полупроводниковым соединениям А^{II}В^V (Ужгород, 1978; Душанбе, 1982; Каменец-Подольский, 1984; Воронеж, 1987); Всесоюзная конференция по физико-химическому анализу полупроводниковых материалов (Баку, 1972); Всесоюзное совещание по химии твердого тела (Свердловск, 1975); IV Международная конференция по химической термодинамике (Монпелье, 1975); Всесоюзное совещание по получению, свойствам и применению фосфидов (Киев, 1976); Всесоюзная конференция "Химия и технологии фосфидов и фосфорсодержащих сплавов" (Киев, 1979); XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Баку, 1981); VIII и IX Всесоюзные совещания по термическому анализу (Куйбышев, 1982; Ужгород, 1985); Всесоюзный семинар "Новые достижения в области фосфидов и фосфорсодержащих сплавов" (Киев, 1983); IX, X и XII Всесоюзные конференции по калориметрии и химической термодинамике (Тбилиси, 1982; Москва, 1984; Горький, 1988); I, II, III Всесоюзные конференции "Термодинамика и полупроводниковое материаловедение" (Москва, 1979, 1983 и 1986); V Международная конференция по тройным и многокомпонентным соединениям (Кальяри, Италия, 1985); VI и VII Всесоюзные совещания по физико-химическому анализу (Киев, 1983; Фрунзе, 1988); VIII международная конференция по термическому анализу IСТА-85 (Братислава, 1985); Международный симпозиум по химии твердого тела (Карловы Вары, 1986); Международная конференция по термическому анализу (Иена, 1987); Беззвездная сессия Совета АН СССР по неорганической химии (Таллинн, 1987); VI Всесоюзное совещание "Применение МОС для получения неорганических покрытий и материалов" (Горький, 1987); V Международная конференция по высокотемпературным материа-

лам (Рим, 1987); У и УП Всесоюзные конференции по физике, химии и техническому применению халькогенидов (Баку, 1979; Ужгород, 1988); X Конференция ИЮПАК по химической термодинамике (Прага, 1988).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в первом и заключительном томах двенадцатитомника "Current Topics in Materials Science", в монографии "Полупроводниковые соединения группы $A^{II}B^{VI}$ ", написанной совместно с В.Б.Лазаревым, В.Я.Шевченко и В.В.Соболевым, статьях в советских и зарубежных журналах.

Структура работы. Диссертация состоит из пяти разделов: введения, описания специальных типов Р-Т-Х фазовых равновесий в бинарных системах (глава I), экспериментальных исследований (главы II и III), заключения, списка литературы и приложения. Работа написана на 226 страницах, содержит 67 рисунков и 31 таблицу. Список цитированной литературы включает 316 наименований.

ГЛАВА I. Некоторые особенности Р-Т-Х фазовых равновесий в бинарных системах

В I главе последовательно рассмотрены Р-Т-Х равновесия в системах с разного типа полиморфизмом компонентов; конгруэнтные и инконгруэнтные фазовые переходы I рода в конденсированном состоянии и форма поверхности, содержащей линии трехфазного равновесия; метастабильные состояния в Р-Т-Х фазовом пространстве и связь между явлениями полиморфизма и метастабильности с учетом взаимной растворимости компонентов во всех агрегатных состояниях и образования нестехиометрических соединений. Особое внимание уделено равновесиям с участием только конденсированных фаз, обычно наблюдаемым при высоких давлениях.

Топология Р-Т-Х фазовых диаграмм в бинарных системах проана-

лизована для всех четырех известных типов полиморфизма компонентов, образующих две кристаллические модификации - низкотемпературную α и высокотемпературную γ : 1) обе модификации сублимируют, плавятся и сосуществуют на линии двухфазного равновесия $\alpha\gamma$; 2) плавится лишь одна, высокотемпературная модификация; 3) сублимирует только низкотемпературная модификация (обычно тогда γ - фаза высокого давления); 4) одна из модификаций метастабильна. В первом разделе приведены P-T и T-X проекции бинарных систем с параллельным и непараллельным полиморфизмом компонентов всех типов, с неограниченной растворимостью во всех агрегатных состояниях, а также с ограниченной растворимостью одного или обоих компонентов в одной или двух кристаллических модификациях. Рассмотрены системы с различным взаимным расположением инвариантных точек. Для более наглядного представления взаимного расположения однофазных объемов всех фаз в P-T-X пространстве, наряду с P-T и T-X проекциями каждой диаграммы, в работе приведены изобарные сечения для всех систем при наиболее актуальных с материаловедческой точки зрения давлениях.

Во втором разделе проанализированы формы линий трехфазного равновесия в системах с конгруэнтным и инконгруэнтным фазовым переходом I рода в конденсированном состоянии. На основании геометрического представления фазовых равновесий показано, что наличие или отсутствие экстремума в двухфазном равновесии между конденсированными фазами, определяющее характер фазового перехода, никак не связано с формой поверхности, содержащей линии трехфазного равновесия. Анализ проведен с помощью T-X, P-T проекций и изотермических сечений области фазового превращения. В частном случае фазового перехода I рода - плавлении - полученный результат означает, что существование температурного максимума на T-X проекции линии

ликвидуса не является необходимым признаком конгруэнтного характера плавления.

Третий раздел посвящен P - T - X диаграммам систем, в которых возможны метастабильные состояния. Рассмотрены метастабильные состояния, связанные с полиморфизмом компонентов и образованием химических соединений. Приведены P - T , T - X проекции и T - X сечения диаграмм с непараллельным полиморфизмом компонентов разных типов, с неограниченной или ограниченной растворимостью компонентов в полиморфных модификациях. Проанализированы метастабильные состояния в системах с химическим соединением, конгруэнтно или инконгруэнтно плавящимся и сублимирующим.

Из проведенного исследования получен важный вывод: области существования, или однофазные объемы всех фаз в метастабильных состояниях расширяются по сравнению с равновесными условиями. Это обстоятельство особенно необходимо учитывать при исследовании областей гомогенности кристаллических фаз непрямыми методами (металлография, "закалка равновесий" и др.).

ГЛАВА II. P - T - X фазовые равновесия и отклонение от стехиометрии в кристаллах в бинарных полупроводниковых системах

Тензиметрическое сканирование поверхности солидуса. В этом разделе выведены аналитические соотношения между параметрами тензиметрического эксперимента и составами кристалла X_B и пара X_V в двухфазном равновесии кристалл-пар SV (или пар-кристалл VS). В работе принят такой принцип обозначения фазовых равновесий, что порядок фаз в бинарной системе A - B соответствует увеличению содержания компонента B в фазе. В специфических случаях (наличие конгруэнтной линии) порядок фаз в фазовом равновесии может изменяться,

и тогда в разных P-T-X областях одно и то же фазовое равновесие обозначается по-разному.

В работе показано, что система уравнений для расчета из тензисметрических данных равновесных составов фаз в двухфазном равновесии кристалл-пар в бинарной системе в общем случае, когда в пар переходят оба компонента, недоопределена. На основании анализа путей сублимации кристаллических фаз в замкнутом реакционном объеме предложен метод тензисметрического определения состава кристаллической фазы в равновесии с паром, заключающийся в составлении и решении вышеупомянутой системы уравнений в точке пересечения двух тензисметрических кривых, проходящих через область одного и того же двухфазного равновесия. Из правила фаз Гиббса следует, что такая система уравнений является определенной. С помощью преобразования уравнений формулу для расчета состава кристаллической фазы X_s (в атомных долях компонента В) в точке пересечения (P,T) удалось привести к простому виду

$$X_s = \frac{N_{B1}v_2 - N_{B2}v_1}{(N_{A1} + N_{B1})v_2 - (N_{A2} + N_{B2})v_1} \quad (I)$$

т.е. к зависимости X_s от исходных составов образцов (N_A и N_B - количества грамм-атомов компонентов) и объемов пара v в двух независимых тензисметрических экспериментах. Так как в формуле (I) отсутствуют сведения о паровой фазе, то она справедлива для произвольного (в том числе и неизвестного) молекулярного состава пара. Аналитический состав пара X_v в точке пересечения

$$X_v = \frac{\sum_j v_{Bj} P_j}{\sum_j (v_{Aj} + v_{Bj}) P_j} \quad (2)$$

в этом методе вычисляется из экспериментальных данных и рассчитанного X_s .

В формуле (2) P_j - парциальное давление пара j -той молекулярной формы, ν_{Aj} и ν_{Bj} - числа атомов А и В в j -той молекуле.

Структура формулы (1) позволяет непосредственно применить закон накопления ошибок к расчету погрешности определения X_B . Из (1) очевидно, что величина ΔX_B зависит не только от абсолютных погрешностей эксперимента, но и от природы исследуемого объекта и условий проведения опыта (объемы и массы образцов). Расчеты показали, что для типичного тензиметрического эксперимента, в котором масса образца (1-50 г) измеряется с точностью 10^{-4} г, а объем (10-200 мл) - с точностью 0,1-0,5 мл, в точке пересечения двух кривых величина ΔX_B изменяется в пределах 10^{-2} - 10^{-4} ат.%. В то же время, погрешность определения состава пара X_V , как видно из формулы (2), зависит от надежности используемых термодинамических свойств всех газообразных молекул и, как следует из расчетов, может доходить до нескольких ат.%.

Получив оканирующие точки пересечения во всей F-T-X области SV, можно прооканировать описанным методом область существования кристаллической фазы и вывести температурные и концентрационные зависимости парциальных давлений пара. Эти данные позволяют вычислять активности компонентов, парциальные и интегральные термодинамические функции нестехиометрического кристалла. Анализ изостерм активности компонентов a_1 в зависимости от состава нестехиометрического кристалла дает возможность сделать суждения о дефектной структуре кристалла, так как известно, что тип дефектов определяет специфический вид зависимости $a_1(X_B)$. Полученные результаты непосредственно связаны с ростом кристаллов заданного состава, так как во-первых, дают аналитическую связь состава кристалла с температурой, давлением и составом кристаллизующей матрицы и, во-вторых,

P-T путь (изоконцентраата) программируемого охлаждения вращенного кристалла без изменения его состава.

Во втором разделе II главы дана характеристика использованных экспериментальных методов. В частности, приведены технические возможности отдельных узлов тензиметрических установок, погрешности измерения всех экспериментальных параметров и результаты калибровки установок в целом. В последующих разделах описаны тензиметрические исследования конкретных систем.

Система цинк - фосфор

Для построения приведенной в работе P-T-X фазовой диаграммы измеряли давление насыщенного пара в области концентраций 40-85 ат. % фосфора. В системе зарегистрированы два соединения - Zn_3P_2 и ZnP_2 , каждое из которых кристаллизуется в двух модификациях. Область равновесия Zn_3P_2 с паром на P-T проекции ограничена линиями трехфазных равновесий между кристаллическими Zn_3P_2 , ZnP_2 и паром; Zn_3P_2 , жидкостью и паром, а также линией минимального давления $S(Zn_3P_2) = V$, соответствующей конгруэнтной сублимации Zn_3P_2 . Линия равновесия ZnP_2 с жидкостью и паром проходит через температурный максимум 1466 К. Указанные трехфазные кривые вместе с линиями $VLS(ZnP_2)$ и $S(Zn_3P_2)LS(ZnP_2)$ пересекаются на P-T проекции в инвариантной точке $E_1(V+Zn_3P_2+L+ZnP_2)$. Область равновесия второго фосфида цинка, ZnP_2 , с паром проектируется на P-T плоскость в виде поля, ограниченного моновариантными кривыми $S(ZnP_2)S(P)V$, $S(Zn_3P_2)S(ZnP_2)V$ и $S(ZnP_2)LV$, последняя из которых проходит через температурный максимум 1313 К, вблизи которого отмечена инверсия порядка фаз $S(ZnP_2)L \approx LS(ZnP_2)$, являющаяся следствием конгруэнтного плавления ZnP_2 . Минимума давления в области существования ZnP_2 нет, откуда следует, что ZnP_2 сублимирует инконгруэнтно.

Таблица I. Максимальное отклонение от стехиометрии
в Zn_3P_2 (растворимость фосфора)

T, K	P, кПа	Граница области гомогенности, ат.% Zn
1058	5,33	59,991
1078	8,00	59,988
1085	9,20	59,988
1087	9,60	59,988
1093	10,93	59,988

В табл. I приведены результаты тензиметрического определения границ области гомогенности Zn_3P_2 . Из моновариантных кривых $S(Zn_3P_2)=V$ и $S(Zn_3P_2)S(ZnP_2)=V$ с помощью II закона термодинамики вычислены стандартные энтальпии образования Zn_3P_2 и ZnP_2 , вошедшие в табл. 6.

Система кадмий - фосфор

Основная часть эксперимента выполнена в области составов 66-85 ат.% фосфора, на основании чего получены P-T проекции областей существования CdP_2 и CdP_4 , ограниченные соответствующими указанными в работе кривыми трехфазных равновесий. На основании экспериментальных исследований, а также литературных данных в этом разделе приведена схема P-T-X фазовой диаграммы Cd-P во всей области концентраций в виде P-T и T-X проекции и шести наиболее характерных изотермических сечений. В табл. 2 приведена максимальная растворимость фосфора в CdP_2 . Интересной особенностью системы Cd-P является наличие двух минимумов по давлению, в областях существования Cd_3P_2 и CdP_2 , что является следствием конгруэнтной сублимации обоих фосфидов. Из экспериментальных данных по моновариант-

ным равновесиям $S(Cd_3P_2) = V$, $S(CdP_2) = V$ и $S(CdP_2)S(CdP_4)V$ с применением II закона термодинамики вычислены стандартные энтальпии образования кристаллических Cd_3P_2 , CdP_2 и CdP_4 (табл.6).

Таблица 2. Максимальная растворимость фосфора в CdP_2

T, K	P, кПа	Состав пара, ат.% P	Отклонение от стехиометрии в CdP_2 , ат.% P
805	6,80	98,2	67,04Г
824	10,33	97,9	67,23Г
837	13,33	97,7	67,36Г

Система цинк - мышьяк

На рис. I показаны проекции P-T-X фазовой диаграммы системы цинк-мышьяк, в которой экспериментально зарегистрированы два соединения - Zn_3As_2 , обозначаемое далее через S_1 , и $ZnAs_2(S_2)$. Линия пара на T-X проекции приведена на основании экспериментальных данных, но вне масштаба. На P-T проекции нанесены следующие экспериментальные моновариантные линии. Трехфазное равновесие между полиморфными модификациями α - и β - Zn_3As_2 и паром описывается линией КОМ, полученной измерением давления пара над образцами, состав которых близок к 40 ат.% As. Линия КОМ, показанная на рис. I в увеличенном масштабе, имеет необычную форму. Подробное рассмотрение характера фазовых взаимодействий при α - β - переходе в Zn_3As_2 приводится в специальном разделе. Линия ВКД характеризует трехфазное равновесие между жидкостью, состав которой определяется ликвидусом в области 0-40 ат.% As, кристаллической фазой на основе Zn_3As_2 и паром. Кривая СМЕ₁ соответствует равновесию S_1S_2V и в точке плавления эвтектики разветвляется на линии ВQE₁ (равновесие S_1LV) и HE₁ (равновесие LS_2V). Точка плавления эвтектики E₁ яв-

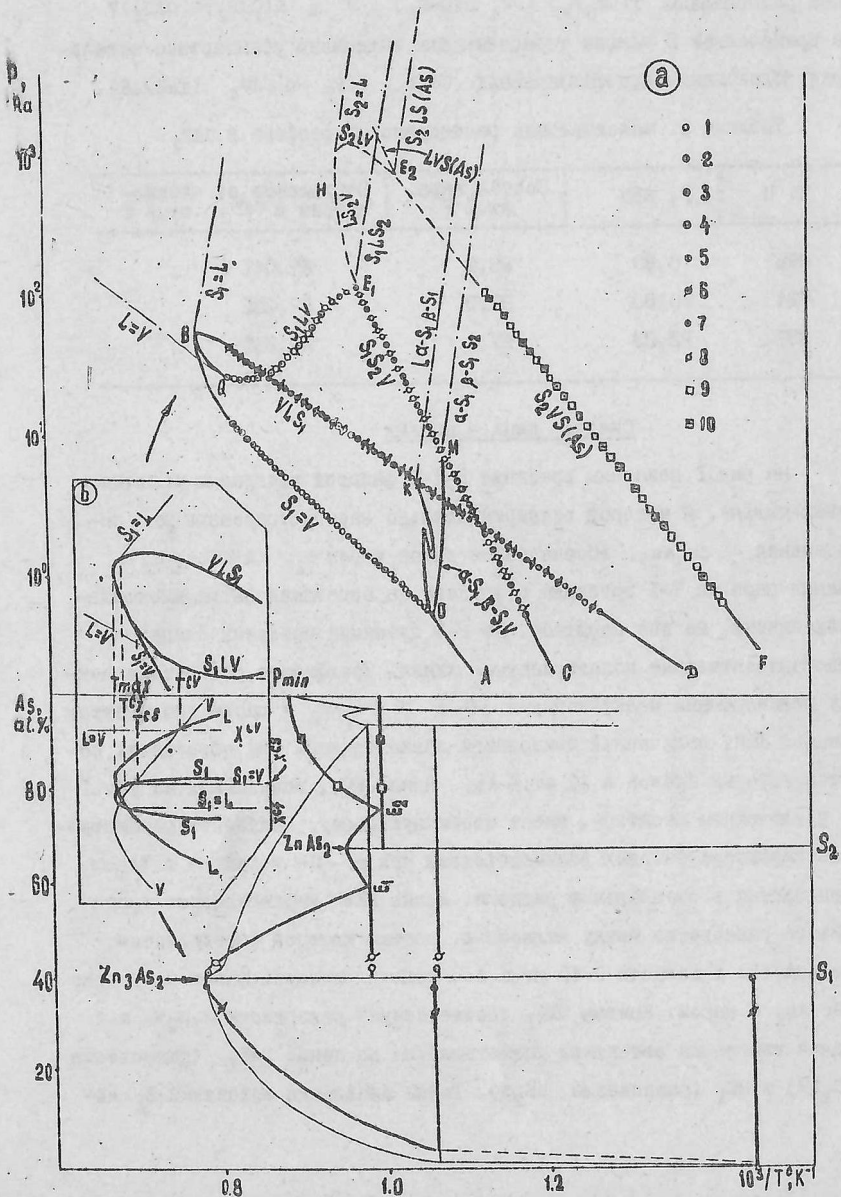


Рис. 1. Система цинк - мышьяк

ляется неинвариантной точкой четырехфазного равновесия с участием Zn_3As_2 , $ZnAs_2$, жидкости эвтектического состава и пара. Поле P-T проекции между линиями ВКD(АОВ)СМВ_I ограничивает область равновесия фазы на основе Zn_3As_2 с паром. Линия ВКD характеризует максимальную растворимость цинка в Zn_3As_2 , а линия СМВ_IQB - максимальную растворимость мышьяка. Область АОВКD является P-T проекцией дивариантных равновесий S_IV с участием Zn_3As_2 , насыщенного цинком, а равновесие S_IV с участием Zn_3As_2 , насыщенного мышьяком, проектируется на область АОВQE_IМС. Из рис. I видно, что P-T проекции этих двух областей частично перекрываются.

Линия FE₂ соответствует трехфазному равновесию между твердыми $ZnAs_2$, мышьяком и насыщенным паром. Точка E₂ - неинвариантная точка равновесия четырех фаз: S($ZnAs_2$), S(As), жидкость эвтектического состава и насыщенный пар. Кривая E₂H характеризует равновесие S₂LV. Точка H соответствует максимальной температуре плавления в области существования фазы на основе $ZnAs_2$, границами которой на P-T проекции является линия СМВ_IHE₂F. Моновариантные равновесия с участием элементов (цинка и мышьяка) на рис. I не показаны, так как они практически не отличаются от линии BD (испарение цинка) и E₂F (сублимация мышьяка). Наличие минимума давления в области существования Zn_3As_2 (линия АОВ) указывает на конгруэнтность сублимации этого арсенида; отсутствие аналогичного моновариантного равновесия для $ZnAs_2$ свидетельствует об incongruentном характере сублимации диарсенида цинка. В трехфазных равновесиях S_ILV и LS₂V имеются максимумы температуры плавления и точки конгруэнтного плавления арсенидов цинка.

Отличительной чертой диаграммы является уменьшение давления пара с ростом температуры в трехфазном равновесии S_ILV вплоть до точки P_{min}. Взаимное расположение линий S_ILV, L(Zn)V, S(As)V, наряду с отрицательным коэффициентом dT/dP трехфазных линий

равновесия между конденсированными фазами, свидетельствует о существовании в равновесии S_I-LV азеотропной точки $\lambda = \nu$ (точка Q на рис.1). В увеличенном масштабе на рис.1 представлены фрагменты $P-T$ и $T-X$ проекций в области от температуры конгруэнтного испарения до $T_{\max}(S_I)$. Анализ положения трехфазных линий вблизи $T_{\max}(S_I)$ привел к следующим соотношениям между температурами и составами фаз в особых точках: $T_{cm} < T_{\max}$, $X_{cm} < X(T_{\max})$ для конгруэнтного плавления S_I ; $X_{cs} > X(T_{\max})$ для конгруэнтной сублимации; $X_{cv} > X_L(T_{\max})$ для конгруэнтного испарения. Показано, что в области $T_{\max}(S_I)$ $X_v < X_s < X_L$, а в области $T_{\max}(S_2)$ $X_L < X_s < X_v$. Приведены изотермические сечения диаграммы в наиболее важном с точки зрения материаловедения интервале температур - от $T_{\max}(S_I)$ до $T(S_I)$.

Результаты тензиметрического сканирования $\beta-Zn_3As_2$ представлены в табл.3. Максимальная растворимость цинка в $\beta-Zn_3As_2$ составляет $\sim 10^{-2}$ ат.% и мало меняется с температурой, в то время как растворимость мышьяка при эвтектической температуре достигает $\sim 0,08$ ат.%. В работе показано, что линия конгруэнтной сублимации $S_I = V$ не является изоконцентратой, и существует (P,T,X) область, в которой Zn_3As_2 со сверхстехиометрическим цинком находится в равновесии с паром, содержащим практически чистый мышьяк, и другая область, в которой Zn_3As_2 со сверхстехиометрическим мышьяком находится в равновесии с паром - практически чистым цинком. Проведен статистический анализ результатов, из которого следует, что погрешность определения X_s в точках пересечения тензиметрических кривых лежит в пределах $\pm(5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4})$ ат.%, а для границ области гомогенности $\Delta X_s \sim 10^{-3}$ ат.%. Приведены парциальные термодинамические функции смешения цинка и мышьяка в области существования $\beta-Zn_3As_2$. В табл.6 даны стандартные энтальпии

Таблица 3. Максимальная растворимость компонентов

в $\beta\text{-Zn}_3\text{As}_2$

T, K	Растворимость цинка		Растворимость мышьяка	
	P, кПа	x_B , ат. %As	P, кПа	x_B , ат. %As
960			19,93	40,02(2)
964	6,39	39,99(25)		
985			38,60	40,04(5)
994			49,26	40,05(2)
998	10,16	39,99(24)		
1002			59,92	40,05(5)
1012			76,79	40,06(2)
1024	14,25	39,99(29)		
1045	19,57	39,99(14)	111,58	40,07(48)
1052	23,98	39,99(15)	95,63	40,06(96)
1078			83,19	40,06(2)
1081	29,58	39,99(17)	81,90	40,06(43)
1098	35,69	39,99(19)	71,17	40,05(95)
1108			68,53	40,05(5)
1115	42,50	39,99(20)	62,45	40,05(51)
1125			60,00	40,05(2)
1135	52,33	39,99(22)	53,44	40,04(97)
1152	62,11	39,99(24)	47,01	40,04(54)

образования Zn_3As_2 и ZnAs_2 .

Система кадмий - мышьяк

Фазовая P-T-X диаграмма построена на основании тензиметрических исследований трехфазных равновесий с участием пара при давлениях до 200 кПа и литературных данных по равновесиям между

конденсированными фазами при давлениях до $5 \cdot 10^6$ кПа. Ввиду известной склонности сплавов кадмия с мышьяком к образованию метастабильных состояний, особое внимание было уделено разработке методов синтеза равновесных образцов заданного состава. На рис.2 приведены P-T и T-X проекции объемной модели, а также P-T проекции однофазных объемов кристаллических фаз $Cd_3As_2(S_1)$, $CdAs_2(S_2)$ и $CdAs(S_3)$. На T-X проекции, кроме ветвей ликвидуса в трехфазных равновесиях с участием пара (VLS_1 , S_1LV , LS_2V , S_2LV , $LS_{As}V$), нанесены ветви линии ликвидуса для трехфазных равновесий между конденсированными фазами: E_1E_4 - для расплавов в равновесии S_1LS_2 ; E_1E_3 - в равновесии S_3LS_2 ; E_4E_5 - в S_1S_3L ; E_5E_3 - в S_3LS_{As} ; E_5L - в S_1LS_{As} ; E_3E_2 - в LS_2S_{As} и S_2LS_{As} . Имеющиеся в системе конгруэнтные линии $S_1 = V$, $S_1 = L$, $L = V$ и $S_2 = L$ показаны на рис.2 только на P-T проекции с целью облегчения чтения T-X проекции.

В работе обсуждаются возможности получения арсенидов кадмия из разных матриц, для чего построены 16 изобарных сечений фазовой диаграммы при актуальных для технологии роста кристаллов температурах.

Рассмотрены P-T-X пути метастабильной кристаллизации сплавов в системе Cd - As. Выделены и проанализированы три типа диаграмм метастабильных состояний, построены их P-T и T-X проекции и сечения: В P-T-X пространстве метастабильные состояния возникают в результате того, что место равновесного объема кристаллического $CdAs_2$ занимают метастабильные части объемов сосуществующих с ним фаз: S_1 , S_{As} , L, V - для диаграммы метастабильных состояний I типа; S_1 , S_3 , S_{As} , L, V - для II типа; S_1 , S_4 , S_{As} , L, V - для III типа. Вероятный состав фазы S_4 - $CdAs_4$.

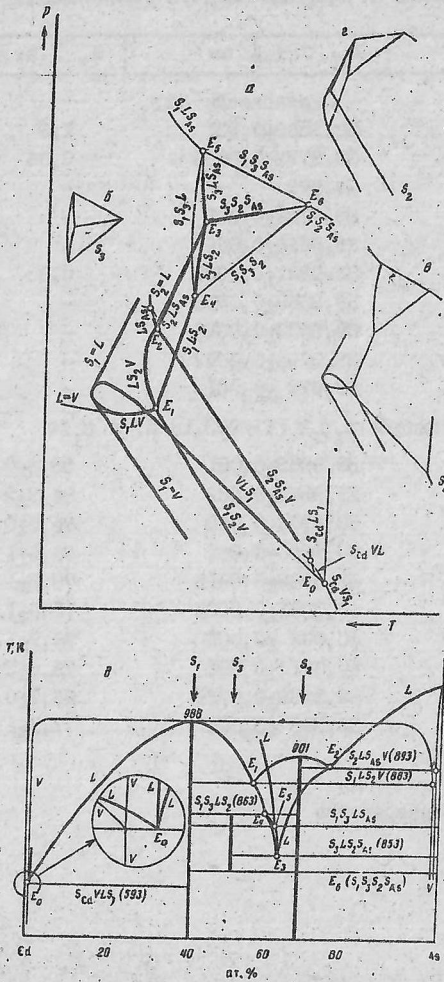


Рис. 2. Система кадмий - мышьяк

Таблица 4. Границы области гомогенности Cd_3As_2

T, K	X_{SI} , ат.% As	X_V , ат.% As
	Равновесие VLS_I	
748,15	39,9869 \pm 0,001	1,3
808,15	39,9797 \pm 0,0008	0,06
823,15	39,979	-
838,15	39,9792 \pm 0,001	-
858,15	39,9818 \pm 0,001	-
869,15*	39,9822 \pm 0,0008	0,6
869,15*	39,9800 \pm 0,0008	-
882,95	39,9803 \pm 0,0015	-
929,05	39,9798 \pm 0,0007	-
953,15	39,979 \pm 0,001	-
	Равновесия $\text{S}_I\text{S}_2\text{V}$ (T < 883,15 K) и S_ILV	
791,85	39,9903 \pm 0,001	93,8 \pm 0,8
811,65	39,9944 \pm 0,002	94,9 \pm 2,5
830,55	39,9974 \pm 0,003	95,5 \pm 0,2
853,15	39,9980 \pm 0,001	96,5 \pm 1,5
869,15*	39,9982 \pm 0,0015	79,3 \pm 1,5
869,15*	40,0001 \pm 0,0015	75,0 \pm 1,5
893,15	40,002 \pm 0,001	96,7 \pm 1,0
923,15	40,001 \pm 0,001	76,8 \pm 3,5
940,95	39,9999 \pm 0,0015	86,7 \pm 0,4
953,15	39,998 \pm 0,001	77,7 \pm 1,0

* α - β - превращение

Таблица 5. Границы области гомогенности CdAs_2

T, K	$X_{S_2}, \text{ ат. \% As}$	$X_V, \text{ ат. \% As}$
Равновесия S_1S_2V ($T < 883,15 K$) и LS_2V		
809,05	$66,659 \pm 0,0006$	$96,9 \pm 1,9$
872,35	$66,658 \pm 0,0007$	$97,3 \pm 0,3$
885,05	$66,657 \pm 0,0009$	$99,5 \pm 0,1$
891,25	$66,657 \pm 0,0006$	$99,3 \pm 0,2$
896,85	$66,658 \pm 0,001$	$99,8 \pm 0,1$
900,5*	$66,660 \pm 0,001$	$99,6 \pm 0,1$
Равновесие $S_2S_{As}V$		
701,45	$66,662 \pm 0,0006$	$99,7 \pm 3,6$
774,7	$66,667 \pm 0,0007$	$99,8 \pm 0,4$
806,65	$66,666 \pm 0,0006$	$99,8 \pm 0,2$
819,65	$66,666 \pm 0,0007$	$99,8 \pm 0,1$
853,25	$66,662 \pm 0,001$	$99,8 \pm 0,1$
862,65	$66,663 \pm 0,001$	$99,8 \pm 0,1$
880,65	$66,664 \pm 0,0011$	$99,9 \pm 0,1$

* $T_{\max}(S_2)$

Проведено тензиметрическое сканирование Cd_3As_2 и CdAs_2 . Максимальные отклонения от стехиометрии в обоих соединениях даны в табл.4 и 5, а полученные стандартные энтальпии образования - в табл.6. В работе приведены таблицы парциальных термодинамических функций окисления кадмия и мышьяка в областях существования Cd_3As_2 и CdAs_2 . Обсуждается положение однофазных объемов обоих арсенидов кадмия по отношению к соответствующим стехиометрическим плоскостям.

Таблица 6. Стандартные энтальпии образования соединений А^{II}В

Соединение	$-\Delta_f H^\circ(298,15 \text{ K}), \text{ кДж/моль}$
Cd_3P_2	$100,8 \pm 12,6$
CdP_2	$56,5 \pm 8,4$
CdP_4	$92,1 \pm 12,6$
Zn_3P_2	$168,2 \pm 12,6$
ZnP_2	$85,4 \pm 12,6$
$\beta\text{-Zn}_3\text{As}_2$	$103,0 \pm 8,0$
ZnAs_2	$56,1 \pm 4,0$
$\alpha\text{-Cd}_3\text{As}_2$	$59,9 \pm 3,0$
$\beta\text{-Cd}_3\text{As}_2$	$52,6 \pm 2,0$
CdAs_2	$30,5 \pm 0,8$

Система индий - селен

В работе подробно изучена P-T-X фазовая диаграмма этой системы в области существования наиболее перспективного в полупроводниковой технике селенида индия - In_2Se_3 . На рис.3 приведена P-T проекция области равновесия In_2Se_3 с паром, ограниченной трехфазной линией ABCD. Верхняя ее часть (ABC) соответствует

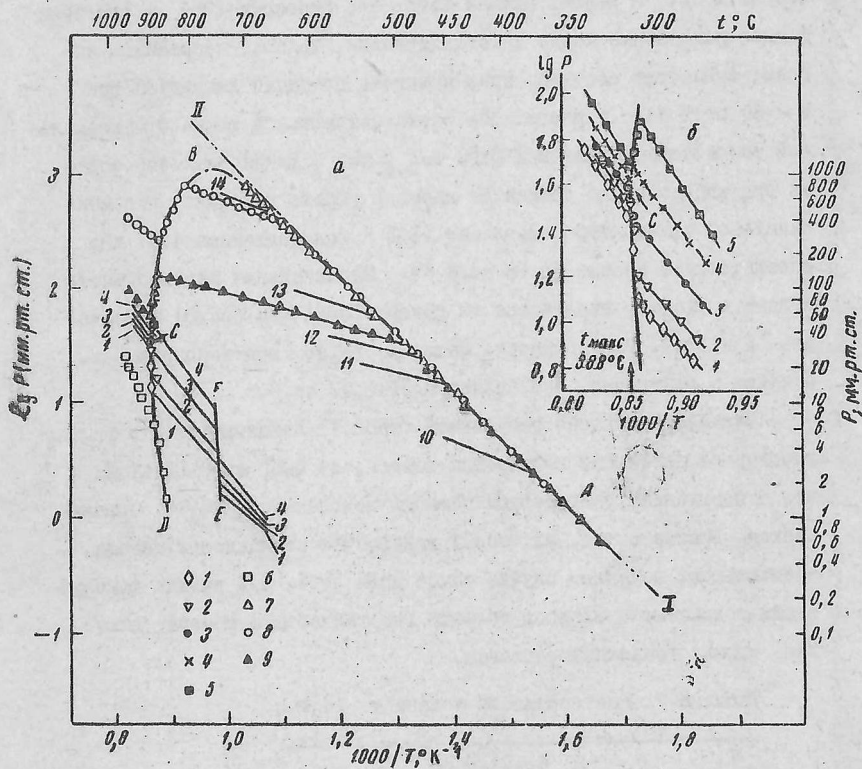


Рис. 3. P-T проекция области существования In_2Se_3

трехфазному равновесию между насыщенным селеном In_2Se_3 , жидкостью, состав которой определяется линией ликвидуса в области 60-100 ат.% Se, и паром. Нижняя ветвь P-T проекции (OD) - это трехфазное равновесие между кристаллическим In_2Se_3 , насыщенным индием, жидкостью состава, изменяющегося по линии ликвидуса при $X < 60$ ат.% Se, и паром. Обе части оливаются в точке С максимальной температуры плавления фазы $\text{In}_{2-\delta}\text{Se}_{3+\delta}$ фиксированного состава под определенным давлением пара. В работе показано, что максимальной температуре плавления 1161 К под давлением 4,67 кПа соответствует состав 59,98 ат.% Se. Максимальная растворимость селена в In_2Se_3 определена из кривых IO-I4 (см.рис.3) и приведена в табл.7. Растворимость индия в In_2Se_3 при температурах, близких к плавлению, составляет 0,01-0,02 ат.%.

Экспериментальные результаты (табл.7) показывают, что In_2Se_3 растворяет небольшие количества селена, от 0,01 до 0,11 ат.%, и что с повышением температуры область гомогенности In_2Se_3 расширяется. Вместе с тем, из табл.7 видно, что возможности метода, оставляющие в данном случае сотые доли ат.%, при низких температурах совпадают с шириной области гомогенности и поэтому дают лишь оценку граничных составов.

Таблица 7. Растворимость селена в In_2Se_3

T, K	X_{Se} , ат.% Se
648	60,01
722	60,01
748	60,03
755	60,05
791	60,05
915	60,11

Система кадмий - теллур

На рис.4 показаны результаты прямых измерений общего давления насыщенного пара в трехфазных равновесиях CdTe с паром и жидкостью, обогащенными как кадмием, так и теллуром, во всей температурной области существования CdTe и давлениях пара до 170 кПа. Ввиду первостепенной важности CdTe в полупроводниковой технике приведем аналитическое описание всех ветвей линии трехфазных равновесий (см.табл.8). Выполненные измерения давления пара позволили провести геометрический анализ фазовых равновесий в системе Cd - Te. Показано, что в точках конгруэнтной сублимации и

Таблица 8. Коэффициенты аппроксимирующего полинома $\lg P(\text{Па}) = \sum_{i=1}^n (T \cdot 10^{-3})^i$ для равновесий VLS и SLV в системе Cd-Te

T, K	a_0	a_1	a_2	a_3
Равновесие VLS				
885-1000	4,80917	-2,88624	2,88142	-
1010-1035	155,32657	-79,60679	-70,95084	-
1045-1365*	478,18599	-128,88867	-668,68403	426,85938
Равновесие SLV				
880-1030	13,53414	-7,49507	-2,36938	-
1035-1085	375,58573	-141,18309	-328,33769	97,54173
1090-1305	-13,96199	-0,77407	31,26086	-12,90855
1315-1365	22435,5538	-9754,57872	-17195,56521	4394,34559

* $a_3 = -102,70221$

конгруэнтного плавления теллурид кадмия насыщен теллуром, а в точке конгруэнтного испарения $x^{cv} > x_s$ (в ат.% Te). В точке T_{\max}

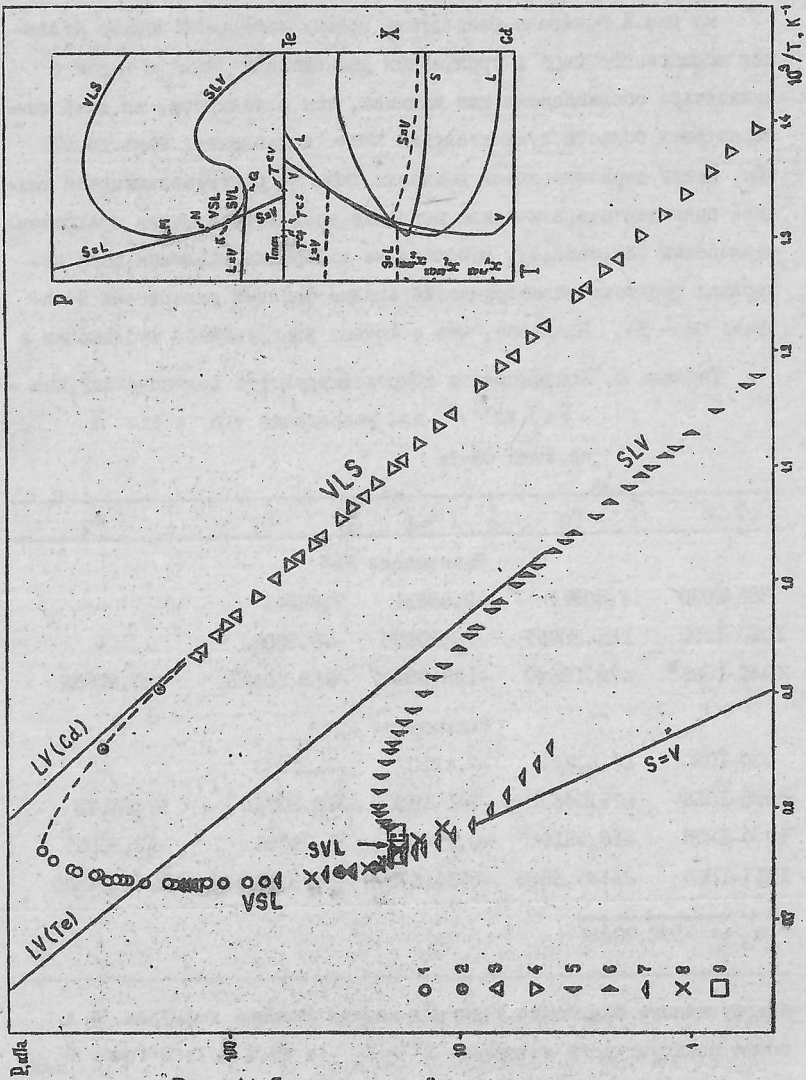


Рис. 4. Система кадмий - теллур

оставы равновесных фаз соответствуют неравенству $X_V < X_I < X_S$,
а в конгруэнтных точках $X^{CV} < X^{CS}$. Линия конгруэнтной сублимации

$S=V$ не является изоконцентратой, причем T^{CS} ниже T_{\max} на ~ 40 К.
Пути равновесной кристаллизации теллурида кадмия с разным отклонением от стехиометрии из разных матриц пролежены с помощью
II изобарных и изотермических сечений P-T-X фазовой диаграммы.

Выполнено тензиметрическое сканирование поверхности солидуса $SaTe$.

В табл.9 приведены P-T-X координаты границ области гомогенности $SaTe$.

Таблица 9. Границы области гомогенности $SaTe$

T, K	P, кПа	X_S , ат.% Te	X_V , ат.% Te
Растворимость теллура			
1013,9	5,49	50,0021 \pm 0,0001	99,9
1047,3	7,92	50,0041 \pm 0,0004	99,9
1076,0	10,35	50,0060 \pm 0,0001	99,8
1094,3	12,06	50,0079 \pm 0,0003	99,8
1102,8	12,93	50,0084 \pm 0,0001	99,8
1243,1	21,29	50,0072 \pm 0,0008	96,6
1282,2	19,71	50,0034 \pm 0,0010	96,1
1285,5	19,51	50,0028 \pm 0,0015	91,2
1299,4	18,51	50,0030 \pm 0,0030	86,2
1307,7	17,83	50,0023 \pm 0,0040	79,0
1356,8	73,86	50,0022 \pm 0,0006	1,8
Растворимость кадмия			
871,4	10,18	49,9968 \pm 0,0001	$\sim 10^{-4}$
891,8	13,89	49,9961 \pm 0,0001	$\sim 10^{-4}$

ГЛАВА III. P-T-X фазовые равновесия в оксидных системах

В III главе приведены P-T-X фазовые диаграммы BaO-WO₃ и BaO-ZrO₂, построенные на основании масс-спектрометрических исследований процессов парообразования в этих системах, выполненных А.С.Алиханьяном и К.Н.Марушкиным в ИОНХ АН СССР, а также результаты расчетов P-T-X фазовых равновесий в системах M-C-O-H, где M - это Zr, Y, Al, Sr, Be.

Система BaO - WO₃

Приведенные на рис.5 проекции P-T-X фазовой диаграммы построены с использованием термодинамических свойств фаз и данных по составу пара. Из анализа экспериментальных данных следует, что система в рассматриваемой области параметров является квазибинарной. На P-T проекции представлены линии трехфазных равновесий с участием BaO (обозначен через S^I), WO₃ (S^{II}), трех кристаллических вольфраматов бария - BaWO₄ (S₁), Ba₂WO₅ (S₂), Ba₃WO₆ (S₃), жидкости L и пара V. В системе обнаружены два конгруэнтных процесса парообразования с минимумами давления в соответствующих двухфазных областях: конгруэнтная сублимация S₁=V и конгруэнтное испарение L=V. Показано, что в пределах экспериментальных погрешностей X^{S^I} = 50 мол.% WO₃ и не меняется с температурой, а X^{S^V} > 50 мол.% WO₃ и зависит от температуры. Наибольший прикладной интерес представляет BaWO₄. Поэтому на обеих проекциях рис.5 область вблизи T_{max}(S₁) представлена в увеличенном масштабе. Составы равновесных фаз в точке T_{max} соответствуют неравенству X_V < X₁ < X₃. Пути кристаллизации BaWO₄ из разных матриц обосудаются с помощью приведенных в работе изотермических сечений P-T-X модели.

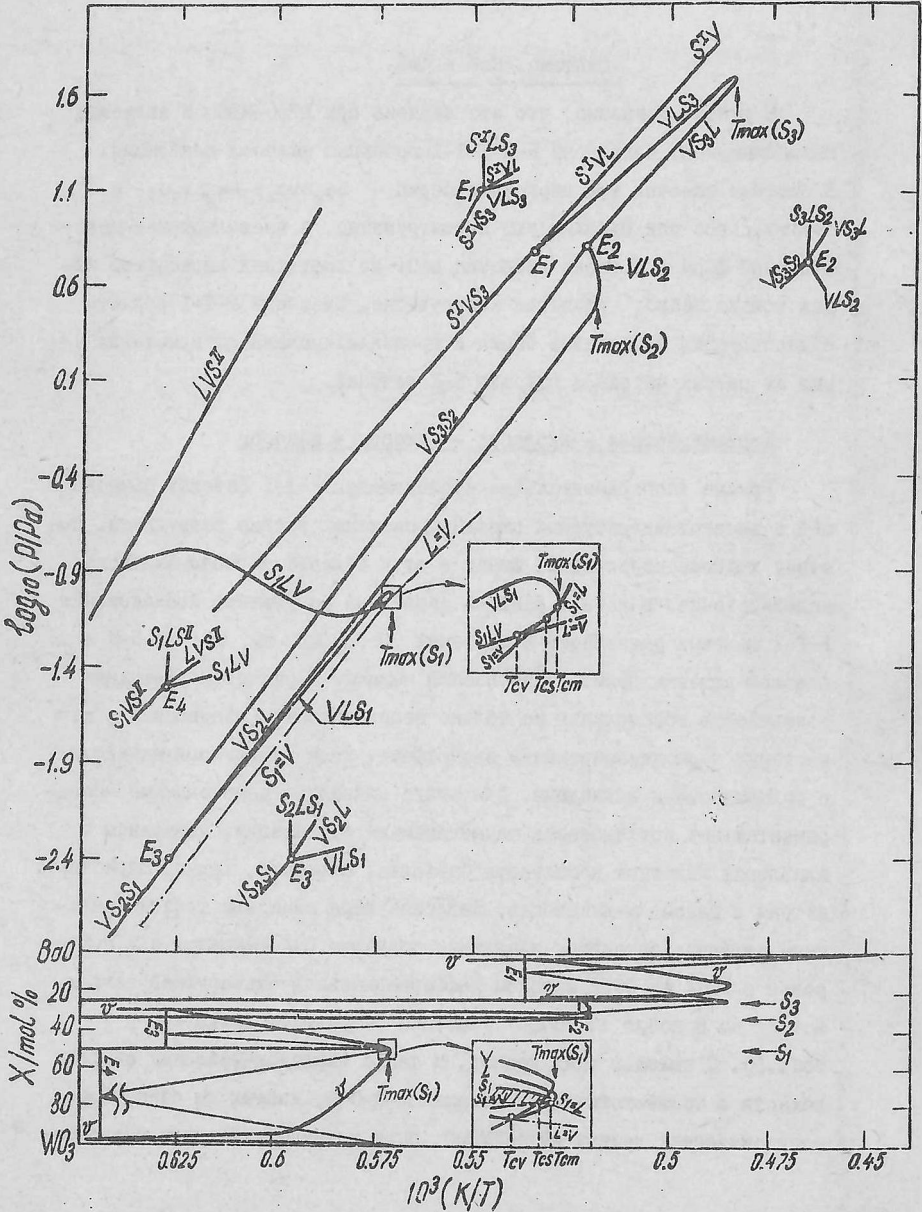


Рис. 5. Система оксид бария -- триоксид вольфрама

Система BaO - ZrO₂

В работе показано, что эта система при 1700-2800 К является квазибинарной. Приведены P-T и T-X проекции фазовой диаграммы. В системе имеются три цирконата бария - Ba₂ZrO₄, Ba₃Zr₂O₇ и BaZrO₃; все они сублимируют incongruently, и превалирующей молекулярной формой в парах является BaO. Из всех трех цирконатов бария только BaZrO₃ плавится congruently. Очерчены P-T-X области существования цирконатов бария и проанализирована их кристаллизация из разных матриц с помощью P-X сечений.

Системы металл - кислород - углерод - водород

Прямые экспериментальные исследования P-T-X фазовых равновесий в высокотемпературных оксидных системах весьма затруднены. Поэтому хорошие перспективы имеет в этой области термодинамическое моделирование. В данном разделе приведены результаты исследования P-T-X фазовых равновесий в системах Zr(Y, Al, Sr, Ce) - C-O-H с помощью решения прямой равновесной задачи. В расчетах учитывали возможность образования не только неорганических соединений с известными термодинамическими свойствами, но и комплексов металлов с органическими лигандами. Для этого оказались необходимыми экспериментальные исследования термодинамики сублимации, испарения и плавления хелатных комплексов бериллия, алюминия, хрома, циркония, иттрия с рядом β-дикетонов. Давление пара измеряли тензметрическим методом; энтальпии плавления получены Г.А.Шарпато и Э.П.Озеровой в ИОНХ АН СССР методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе Setaram. Основные результаты приведены в табл.10. С помощью этих данных, а также термодинамических свойств веществ в соответствующих системах M-C-O-H, взятых из банка термодинамических данных ИВТАНТЕРМО, были проведены расчеты равновес-

Таблица 10. Термодинамика процессов парообразования
и плавления β -дикетонатов

Комплексы	Процесс	T, K	$\lg F(\text{Па}) = A - B/T$		ΔH_T^0 , кДж/моль
			A	B	
Be(AA) ₂	I	381,2±0,2	-	-	13,8±0,1
	II	-	13,625	4300	82,3
	III	382-511	11,260	3400	65,7±1,0
Be(ДПМ) ₂	I	368,1±0,2	-	-	20,0±0,1
	II	-	13,765	4400	84,2
	III	383-525	10,935	3400	65,1±0,7
Be(ГФА) ₂	I	384,4±0,2	-	-	26,7±0,2
	II	354-383	14,645	4460	85,3±6,3
	III	387-474	11,214	3120	59,8±0,4
Be(ГФА) ₂	I	355,4±0,2	-	-	-
	II	289-349	14,715	3450	-
Al(AA) ₃	I	466,7±0,2	-	-	33,7±0,3
	II	432-464	14,550	5300	102,0±3,2
	III	468-515	11,871	4100	78,7±0,9
Al(ГФА) ₃	I	346,2±0,2	-	-	35,1±0,3
	II	324-344	14,604	4060	77,6±6,2
	III	349-411	11,761	3070	58,7±0,7
Cr(AA) ₃	I	488,9±0,5	-	-	34,0±0,3
	II	357-486	15,179	5900	113,0±4,8
	III	490-536	11,891	4300	82,2±2,0
Y(AA) ₃	II	329-385	18,50	7280	139,3±5,0(298,15K)
Zr(AA) ₄	I	470,8±0,5	-	-	50,1±0,5
	II	335-420	19,44	7850	150,2±5,4(298,15K)
Zr(ГФА) ₄	I	404,1±0,5	-	-	43,0±0,4
Zr(БА) ₄	I	476,8±0,5	-	-	73,4±0,5
Zr(БТФА) ₄	I	439,8±0,5	-	-	50,9±0,4

I - плавление, II - сублимация, III - испарение.

НАА - ацетилацетон, НДПМ - диваллоялметан, НГФА - трифторацетилацетон, НГФА - гексафторацетилацетон, НБА - бензоилацетон, НБТФА - бензилтрифторацетилацетон.

ных составов, образующихся при нагревании исследованных β -дике-
тонатов до температур 500-1100 К в вакууме I - I 333 Па, в инерт-
ной атмосфере, в водороде и кислороде. Расчеты проведены на ЭЕМ
ЕС 1060 ВЦ ИОНХ АН СССР по программе АСТРА-3 (МВТУ им.Баумана).
На основании приведенных в работе численных результатов очерчен
P-T-X области устойчивости оксидных, металлических и карбидных
фаз в указанных системах. Результаты этих исследований переданы
для использования и внедрения в организации, занимающиеся полу-
чением защитных и упрочняющих покрытий изделий новой техники.

В работе приведены акты об использовании и внедрении резуль-
татов.

ВЫВОДЫ

1. Выполнен комплекс работ по исследованию P-T-X фазовых
равновесий и тензиметрическому сканированию отклонения от стехио-
метрии в кристаллах в ряде полупроводниковых и оксидных систем.
Установлены и описаны в численном, аналитическом и геометрическом
видах закономерные связи между термодинамическими свойствами,
составами равновесных фаз в изученных системах, температурой и
давлением, что представляет собой термодинамические основы на-
правленного синтеза веществ заданного состава.

2. На основании анализа расположения однофазных объемов в
P-T-X фазовом пространстве для бинарных систем предложен прямой
метод тензиметрического исследования отклонения от стехиометрии
в кристаллах, находящихся в равновесии с паром произвольного мо-
лекулярного состава (тензиметрическое сканирование поверхности
оолидуса). Статистический анализ выведенных соотношений в зави-
симости от условий эксперимента показал, что с помощью статиче-
ской тензиметрии можно определить состав и получить полную термо-

динамическую характеристику кристаллических фаз с узкой (порядка 0,1 ат.%) областью гомогенности.

3. Проведен P-T-X анализ фазовых равновесий в бинарных системах с полиморфизмом компонентов, включая область высоких давлений. Исследованы системы с параллельным и непараллельным полиморфизмом всех возможных типов, с непрерывной и ограниченной растворимостью в кристаллическом состоянии.

Рассмотрены метастабильные состояния бинарных систем в P-T-X фазовом пространстве. Прослежена связь между явлениями полиморфизма и метастабильности.

Методом P-T-X диаграмм проанализированы формы поверхности, образуемой линиями трехфазных равновесий при конгруэнтном и incongruentном фазовых переходах I рода в конденсированном состоянии. Показано, что тип фазового превращения зависит только от концентрационного порядка фаз в неинвариантных равновесиях и не связан с существованием температурного экстремума в трехфазном равновесии.

Проанализированы P-T-X пути сублимации кристаллических фаз в замкнутом объеме и сформулированы условия, необходимые для тензиметрического исследования термодинамических свойств веществ в кристаллическом состоянии.

4. Экспериментально исследованы P-T-X фазовые равновесия в полупроводниковых системах In-Se, Cd-Te, Zn-P, Cd-P, Zn-As, Cd-As. Получены характеристики двух- и трехфазных равновесий с участием пара в этих системах, координаты неинвариантных равновесий, P-T и T-X проекция областей существования кристаллических фаз. Методом тензиметрического сканирования поверхностей солидуса исследовано отклонение от стехиометрии в селениде индия, теллуриде кадмия, фосфидах и арсенидах цинка и кадмия. Показано, что

однофазные объемы всех изученных соединений имеют концентрационную протяженность 10^{-2} - 10^{-4} ат. % и сильно асимметричны относительно стехиометрических плоскостей вследствие разной максимальной растворимости компонентов в кристаллических фазах. Для α - Zn_3As_2 , α - Cd_3As_2 и $CdAs_2$ стехиометрические составы находятся вне областей гомогенности.

Исследована конгруэнтная сублимация Zn_3As_2 и Cd_3As_2 . Показано, что конгруэнтно сублимирующий состав Zn_3As_2 изменяется с температурой. Очерчены две области параметров, в которых:

- а) Zn_3As_2 , содержащий сверхстехиометрический мышьяк, находится в равновесии с паром, состоящим практически из чистого цинка;
- б) Zn_3As_2 со сверхстехиометрическим цинком находится в равновесии с паром, обогащенным мышьяком. Показано, что конгруэнтно сублимирующие составы α - и β - Cd_3As_2 отличаются от стехиометрии; их изменений в зависимости от температуры не обнаружено.

Получены парциальные и интегральные термодинамические функции Zn_3P_2 , ZnP_2 , Cd_3P_2 , CdP_2 , CdP_4 , Zn_3As_2 , $ZnAs_2$, Cd_3As_2 , $CdAs_2$.

5. На основании исследования процессов парообразования в системах W_6O_{13} - WO_3 и W_6O_{13} - ZrO_2 построены P-T-X фазовые диаграммы. Приведено аналитическое и геометрическое описание трехфазных равновесий с участием пара, областей существования кристаллических вольфраматов и цирконатов бария.

6. С помощью изобарных и изотермических сечений P-T-X фазовых диаграмм исследованных систем проанализированы пути кристаллизации полупроводниковых соединений и оксидов из разных матриц. Определены зависимости равновесного состава кристаллов от температуры, давления и состава кристаллизующей среды.

7. Исследована термодинамика процессов парообразования и плавления двенадцати β -дикетонатов бериллия, алюминия, хрома, циркония, иттрия. Определены энтальпии сублимации, испарения и

плавления комплексов.

Показано, что высокая кинетическая устойчивость, наряду с термодинамической метастабильностью β -дикетонатов, делает их перспективными исходными веществами для синтеза неорганических материалов.

С помощью расчетов равновесного состава определены P-T-X области существования металлических, оксидных, карбидных фаз, образующихся при термической диссоциации изученных β -дикетонатов в вакууме, инертной, окислительной и восстановительной атмосферах.

Основные результаты опубликованы в трех монографиях, трудах тридцати Всесоюзных и Международных конференций и в статьях:

1. Свергун В.И., Гринберг Я.Х., Кузнец В.М., Бабушкина Т.А. Константы квадрупольной связи V^{II} и In^{III} в соединениях $A_2B_3^{III-VI}$. Изв.АН СССР, сер.химич., 1970, № 6, с.1448-1450.
2. Гринберг Я.Х., Борякова В.А., Шевельков В.Ф. Исследование испарения $InSe$. Изв.АН СССР, неорган.материалы, 1971, т.7, № 5, с.769-772.
3. Гринберг Я.Х., Борякова В.А., Шевельков В.Ф. Термодинамические свойства In_2Se , Изв.АН СССР, неорган.материалы, 1972, т.8, № 7, с.1206-1209.
4. Гринберг Я.Х., Борякова В.А., Шевельков В.Ф., Медведева З.С. P-T-X диаграмма состояния и термодинамические свойства In_2Se_3 . Изв.АН СССР, неорган.материалы, 1972, т.8, № 12, с.2099-2107.
5. Greenberg J.H., Borjakova V.A., Shevelkov V.F. Thermodynamic properties of In_2Se . J.Chem.Thermodynam., 1973, v.5, N 2, p.233-238.
6. Greenberg J.H., Lazarev V.B., Kozlov S.E., Shevchenko V.J. The sublimation thermodynamics of Zn_3P_2 . J.Chem.Thermodynam., 1974, v.6, N 10, p.1005-1012.

7. Lazarev V.B., Greenberg J.H., Kozlov S.E., Marenkin S.F., Shevchenko V.J. Large single crystals of Cd_3P_2 . J. Crystal Growth, 1974, v.23, N 3, p.237-240.
8. Чистов С.Ф., Борякова В.А., Гринберг Я.Х. Дилатометрическое исследование полиморфизма In_2Se_3 . Изв.АН СССР, неорганические материалы, 1974, т.10, № 8, с.1531-1532.
9. Демиденко А.Ф., Кощенко В.И., Гринберг Я.Х., Борякова В.А., Гастев С.В. Термодинамические и оптические свойства In_2Se_3 . Изв.АН СССР, неорганические материалы, 1975, т.11, № 12, с.2141-2144.
10. Lazarev V.B., Greenberg J.H., Shevchenko V.J. Calculations of multicomponent equilibria from total vapour pressure measurements. IV Conference Internationale de Thermodynamique Chimique, 1975, v.3, p.64-66.
11. Lazarev V.B., Greenberg J.H., Shevchenko V.J., Marenkin S.F., Kozlov S.E. Sublimation thermodynamics of Cd_3P_2 . J. Chem. Thermodynam., 1976, v.8, N 1, p.61-67.
12. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Маренкин С.Ф., Козлов С.Е., Гринберг Я.Х. Термическая диссоциация соединений типа M_3P_2 . В сб. Получение, свойства и применение фосфидов. Киев: Наукова думка, 1977, с.27-29.
13. Lazarev V.B., Greenberg J.H., Popovkin V.A. Investigation of deviation from stoichiometry by means of vapour pressure measurements. In: "Current Topics in Materials Science", ed. E. Kaldis, v.1, North-Holland, Amsterdam, 1978, p.657-695.
14. Алиханян А.С., Стеблевский А.В., Гринберг Я.Х., Маренкин С.Ф., Магомедгаджиев Г.Г., Горгороки В.И. Исследование процесса сублимации ZnP_2 . Изв.АН СССР, неорганические материалы, 1978, т.14, № 11, с.1966-1970.

15. Лазарев В.Б., Гринберг Я.Х., Маренкин С.Ф., Магомедгаджиев Г.Г., Самиев С.Х. Тензиметрическое исследование отклонения от стехиометрии в Zn_3P_2 . Изв.АН СССР, неорганические материалы, 1978, т.14, № 11, с.1961-1965.
16. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения группы $A^{II}B^V$. М: Наука, 1978, 256 с.
17. Лазарев В.Б., Гринберг Я.Х., Маренкин С.Ф., Самиев С.Х. Исследование P-T-X фазовой диаграммы системы $ca-p$ и термодинамические свойства фосфидов кадмия. Изв.АН СССР, неорганические материалы, 1979, т.15, № 7, с.1149-1154.
18. Кошенко В.И., Гринберг Я.Х., Демиденко А.Ф., Жегалина В.А. Температурная зависимость термодинамических свойств In_2Se_3 в интервале 5-300 К. Изв.АН СССР, неорганические материалы, 1981, т.17, № 11, с.1979-1982.
19. Кошенко В.И., Гринберг Я.Х., Жегалина В.А., Яценев В.Е., Лепков А.А. Температурная зависимость теплоемкости $\beta-In_2Se_3$ в интервале 5-300 К. ВИНТИ: № 2817-81.
20. Лазарев В.Б., Гринберг Я.Х., Гуськов В.Н., Нипан Г.Д. Фазовые P-T-X диаграммы и отклонение от стехиометрии в $A^{II}B^V$. В кн.: XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. М.: Наука, 1981, т.1, с.69.
21. Lazarev V.B., Guskov V.N., Greenberg J.N. P-T-X phase equilibria in the system Zn-As. Mat.Res.Bull., 1981, v.16, N 9, p.1113-1120.
22. Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б., Гуськов В.Н. Тензиметрическое исследование состава пара над нестехиометрическими кристаллами и отклонения от стехиометрии. Докл.АН СССР, 1982, т.262, № 2, с.371-373.

23. Greenberg J.H., Guskov V.N., Lazarev V.B., Kotljars A.A.
Solid state phase transition in Zn_3As_2 . Mat.Res.Bull., 1982,
v.17, N 10, p.1329-1335.
24. Нипан Г.Д., Лазарев В.Б., Гринберг Я.Х. Р-Т-Х диаграмма систе-
мы Cd-As. Ж.неорганической химии, 1982, т.27, № 7, с.1788-1791.
25. Гуськов В.Н., Лазарев В.Б., Гринберг Я.Х., Котляр А.А. Фазовая
Р-Т-Х диаграмма системы Zn-As. Изв.АН СССР, неорганические материалы,
1983, т.19, № 4, с.532-537.
26. Greenberg J.H., Lazarev V.B., Guskov V.N. Vapour pressure
investigation of non-stoichiometry in crystals. Il Nuovo
Cimento, 1983, v.2D, p.1681-1686.
27. Гуськов В.Н., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б. Тензиметрическое ис-
следование фазовых равновесий в системе цинк-мышьяк. Экспери-
ментальные результаты. Деп. ВНИИТИ: № 56-85 Деп. М.; 1984, 76 с.
28. Кощенко В.И., Гринберг Я.Х., Карпучок А.М., Кощенко Г.В. Тер-
модинамические свойства In_2Se_3 в интервале 5-700 К. Изв.АН
СССР, неорганические материалы, 1984, т.20, № 10, с.1765-1766.
29. Greenberg J.H., Guskov V.N., Lazarev V.B. Vapour pressure
investigation of thermodynamics of non-stoichiometric crystals.
Sublimation of $\beta-Zn_3As_2$. J.Chem.Thermodynam., 1985, v.17,
N 7, p.739-746.
30. Guskov V.N., Greenberg J.H., Lazarev V.B. P-T-X phase diagram
and non-stoichiometry of Zn_3As_2 . Thermochemica Acta, 1985,
v.92, p.603-605.
31. Lazarev V.B., Alikhanjan A.S., Marushkin K.N., Greenberg J.H.
P-T-X phase diagram and thermodynamics of barium-tungsten
oxides. Thermochemica Acta, 1985, v.93, p.457-459.
32. Nipan G.D., Greenberg J.H., Lazarev V.B. P-T-X phase diagram
and homogeneity range of $CdAs_2$. Thermochemica Acta, 1985,

v.92, p.599-602.

33. Nipan G.D., Greenberg J.H., Lazarev V.B. P-T-X phase relationships in the Cd-As system. *Mat.Res.Bull.*, 1985, v.20, N 9, p.III5-II22.
34. Marushkin K.N., Alikhanjan A.S., Greenberg J.H., Lazarev V.B., Maljusov V.A., Rozanova O.N., Melekh B.T., Gorgoraki V.I. Sublimation thermodynamics of tungsten trioxide. *J.Chem.Thermodynam.*, 1985, v.17, N 3, p.245-253.
35. Greenberg J.H., Lazarev V.B. Vapour pressure investigation of P-T-X phase equilibria and non-stoichiometry in binary systems. In: *Current Topics in Materials Science*, v.12, ed.E.Kaldis. Amsterdam: Elsevier Sci.Publ.B.V., 1985, p.II9-204.
36. Нипан Г.Д., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б. Низкотемпературный фазовый переход в Cd_3As_2 . *Ж.физ.химии*, 1986, т.60, № 3, с.727.
37. Горбунов В.Е., Гавричев К.С., Тютрова Г.А., Нипан Г.Д., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б. Термодинамические свойства $CdAs_2$ в интервале 8-300 К. *Ж.физ.химии*, 1986, т.60, № II, с.2884-2887.
38. Greenberg J.H., Lazarev V.B. Vapour pressure scanning - a direct way to probe the non-stoichiometry. In: *Solid State Chemistry. Proceedings of the International Symposium*. K.Vary, 1986, p.52-55.
39. Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б., Заверняев А.Ю., Шрейдер В.А., Чепик С.Д. Энтальпия плавления ацетилацетонатов Al(III), Cr(III), Zr(IV) и Zn(II). *Ж.физ.химии*, 1986, т.60, № 4, с.1044.
40. Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б. Заверняев А.Ю., Шрейдер В.А., Чепик С.Д. Термодинамические свойства ацетилацетоната алюминия. *Ж.физ.химии*, 1986, т.60, № 6, с.1386-1389.
41. Нипан Г.Д., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б. Геометрическая модель P-T-X фазовой диаграммы системы Cd-As. *Изв.АН СССР, неорган.*

- материалы, 1987, т.23, № 9, с.1423-1426.
42. Нипан Г.Д., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б. Метастабильные состояния в системе Ca-Au . Изв.АН СССР, неорганические материалы, 1987, т.23, № 10, с.1596-1601.
43. Горбунов В.Е., Гавричев К.С., Тотрова Г.А., Гуськов В.Н., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б. Низкотемпературная теплоемкость соединений Zn_3As_2 и ZnAs_2 . Ж.физ.химии, 1987, т.61, № 2, с.325-329.
44. Гринберг Я.Х., Петухов В.В., Новикова Г.Я., Богданов В.А., Шарпата Г.А., Озерова З.П. Термодинамические свойства β -дикетонатов бериллия. Ж.физ.химии, 1987, т.61, № 11, с.2894-2897.
45. Гуськов В.Н., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б. Термодинамические свойства ZnAs_2 . Ж.физ.химии, 1987, т.61, № 7, с.1931-1934.
46. Гуськов В.Н., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б., Котляр А.А. Тензиметрическое изучение области гомогенности β - Zn_3As_2 . Ж.физ.химии, 1987, т.61, № 9, с.2329-2336.
47. Гуськов В.Н., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б., Котляр А.А. Р-Т-Х область существования β - Zn_3As_2 . Изв.АН СССР, неорганические материалы, 1987, т.23, № 9, с.1418-1422.
48. Марушкин К.Н., Алиханян А.С., Гринберг Я.Х., Мелех Б.Т., Широков С.Р., Горгорова В.И. Состав пара в системе $\text{V}_2\text{O}-\text{VO}_2$. Ж.неорганической химии, 1987, т.22, № 12, с.3036-3042.
49. Алиханян А.С., Малкерова И.П., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б., Богданов В.А., Горгорова В.И., Шрейдер В.А. Термодинамика сублимации ацетилацетонатов Al , Cr , Y , Zr . Докл.АН СССР, 1987, т.292, № 2, с.376-379.
50. Гуськов В.Н., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б. Тензиметрическое оканирование области гомогенности β - Zn_3As_2 . Докл.АН СССР, 1987, т.292, № 3, с.651-654.
51. Гринберг Я.Х., Петухов В.В., Новикова Г.Я., Шарпата Г.А., Озе-

- рова З.П. Термодинамические свойства фтор-замещенных β -дикетонатов Be и Al. Докл.АН СССР, 1987, т.297, № 3, с.633-637.
52. Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б., Заверняев А.Ю. Поведение триацетиллацетоната хрома(III) при нагревании. Ж.неорган.химии, 1987, т.32, № 12, с.3110-3112.
53. Нипан Г.Д., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б. Тензиметрическое исследование P-T-X фазовых равновесий в системе Ca-Al. Экспериментальные результаты. Деп.ВИНИТИ: № 3854-B88, М.,1988, 107 с.
54. Тельной В.И., Быкова Т.А., Лазарев В.Б., Гринберг Я.Х. Термохимия ацетилацетонатов иттрия и циркония. Координационная химия, 1988, т.14, № 2, с.271-272.
55. Lazarev V.B., Greenberg J.H., Ozerova Z.P., Sharpataya G.A. DSC and vapour pressure investigation of some β -diketonates. J. Thermal Analysis, 1988, v.33, N 3, p.797-799.
56. Алиханян А.С., Марушкин К.Н., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б., Горгорак В.И. Образование вольфраматов бария в системе BaO-WO₃. Ж.неорган.химии, 1988, т.33, № 6, с.1558-1561.
57. AliKhanjan A.S., Marushkin K.N., Greenberg J.H., Lazarev V.B., Gorgoraki V.I. P-T-X phase diagram and thermodynamics of BaO-WO₃. J. Chem. Thermodynam., 1988, v.20, N 9, p.1035-1047.
58. Lazarev V.B., Greenberg J.H., Ozerova Z.P., Sharpataya G.A. DSC and vapour pressure thermodynamics of some β -diketonates. 10th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics, Prague, 1988, p.16
59. Нипан Г.Д., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б. Тензиметрическое исследование термодинамики Ca₃Al₂. Ж.физ.химии, 1989, т.63, № 2, с.325-328.
60. Нипан Г.Д., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б., Зельвенский М.Я. Тензиметрическое оканирование отклонения от стехиометрии в CaAl₂. Ж.физ.химии, 1989, т.63, № 4, с.1042-1047.

61. Нипан Г.Д., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б. Тензиметрическое исследование термодинамических свойств CaAl_2 . Изв.АН СССР, неорганические материалы, 1989, т.25, № 3, с.357-359.
62. Марушкин К.Н., Гринберг Я.Х., Алиханян А.С., Лазарев В.Б., Горгороаки В.И., Мелех Б.Т. P-T-X фазовая диаграмма BaO-WO_3 . Ж.физ.химии, 1989, т.63, № 3, с.591-597.
63. Нипан Г.Д., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б., Зельвенский М.Я. Тензиметрическое сканирование отклонения от стехиометрии в Ca_3Al_2 . Изв.АН СССР, неорганические материалы, 1989, т.25
64. Гринберг Я.Х., Гуськов В.Н., Лазарев В.Б., Котляр А.А., Намм А.В. P-T-X фазовые равновесия в системе Ca-Te . Докл.АН СССР, 1989, т.305, № 5, с.1152-1155.
65. Морозова Н.Б., Игуменов И.К., Митькин Б.Н., Краденов К.В., Потапова О.Г., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б. Комплексы Zr(IV) с β -дикетонами. Ж.неорганической химии, 1989, т.34, № 5, с.1193-1198.
66. Гринберг Я.Х., Гуськов В.Н., Лазарев В.Б., Зельвенский М.Я. P-T-X фазовые равновесия в системе кадмий-теллур. Изв.АН СССР, неорганические материалы, 1989, т.25
67. Марушкин К.Н., Алиханян А.С., Гринберг Я.Х., Куртасов О.В., Горгороаки В.И. Состав пара в системе BaO-ZrO_2 и термодинамические свойства цирконатов бария. Ж.неорганической химии, 1989, т.34, № 6

Гринберг